

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-288088

(43)Date of publication of application : 19.10.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/029

C08L101/12

G03F 7/00

G03F 7/031

(21)Application number : 11-014181

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 22.01.1999

(72)Inventor : IMAI GENJI
KOGURE HIDEO

(30)Priority

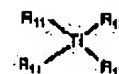
Priority number : 10 26796 Priority date : 09.02.1998 Priority country : JP

(54) COMPOSITION CURABLE WITH VISIBLE RADIATION LASER

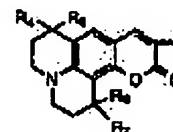
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable high-speed scanning exposure with laser by incorporating a photosetting resin contg. photosensitive groups capable of crosslinking by irradiation with light, a specified sensitizer and a specified titanocene compd.

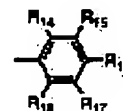
SOLUTION: A photosetting resin contg. photosensitive groups capable of crosslinking or polymn. by irradiation with light, a sensitizer selected from the group comprising compds. represented by formulae I and a titanocene compd. represented by formula II are incorporated. In the formula I, X is a group of formula III (where R4-R7 are each 1-3C alkyl) or the like, R1 is 1-4C alkyl, 2-5C alkoxy carbonyl or the like and R2 and R3 are each 1-4C alkoxy, Cl, Br or the like. In the formula II, two groups R11 are each cyclopentadienyl which may be substd. by 1-2 methyl groups, R12 and R13 are each a group of formula IV (where R14 is F and R15-R18 are each H, F or the like).



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.01.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of]

rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-288088

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 F 7/029

G 0 3 F 7/029

C 0 8 L 101/12

C 0 8 L 101/12

G 0 3 F 7/00

5 0 1

G 0 3 F 7/00

5 0 1

7/031

7/031

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-14181

(22) 出願日 平成11年(1999) 1 月22日

(31) 優先権主張番号 特願平10-26796

(32) 優先日 平10(1998) 2 月 9 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番 1 号

(72) 発明者 今井 玄児

神奈川県平塚市東八幡 4 丁目17番 1 号 関

西ペイント株式会社

(72) 発明者 木暮 英雄

神奈川県平塚市東八幡 4 丁目17番 1 号 関

西ペイント株式会社

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 可視光レーザー硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 実用的で高感度を有する可視光レーザー硬化性感光性組成物を提供すること。

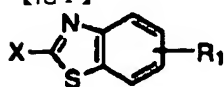
【解決手段】 光照射により架橋もしくは重合しうる感光性基を含有する光硬化性樹脂に、特定構造のクマリン系色素とチタノセン化合物との組み合わせからなる光重合開始系を配合した感光性組成物は、可視光レーザーに対し予期し得ない高い感光性を有する。

【特許請求の範囲】

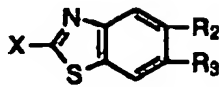
【請求項 1】 (A) 光照射により架橋もしくは重合しうる感光性基を含有する光硬化性樹脂

(B) 下記一般式 (I) 及び (II)

【化 1】



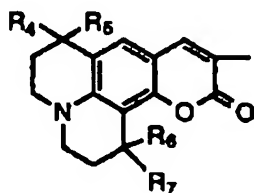
(I)



(II)

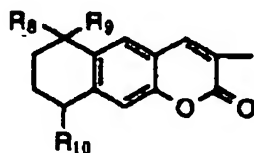
式中、Xは

【化 2】



又は

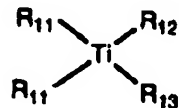
【化 3】



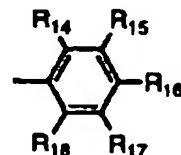
を表わし、 R_1 は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、炭素数 2～5 のアルコキシカルボニル基、 $-C_nF_{2n+1}$ 基 (n は 1～4 の整数である)、各アルキル部分が炭素数 1～4 のジアルキルアミノ基、 Cl 、 Br 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 又は $-SO_2CH_3$ を表わし、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、炭素数 2～5 のアルコキシカルボニル基、各アルキル部分が炭素数 1～4 のジアルキルアミノ基、 Cl 及び Br を表わし、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} はそれぞれ独立に炭素数 1～3 のアルキル基を表わす、で示される化合物よりなる群から選ばれる増感剤、及び (C) 下記一般式 (III)

10 式中、2つの R_{11} はそれぞれ独立に場合により 1～2 個のメチル基で置換されていてもよいシクロペンタジエニル基を表わし、 R_{12} 及び R_{13} はそれぞれ独立に下記式 (化 5)

【化 4】



(III)



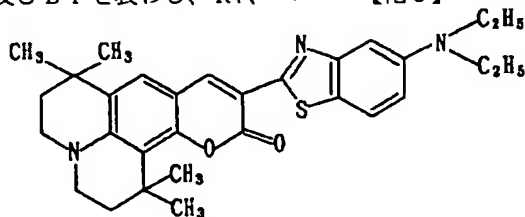
【ここで、 R_{14} はフッ素原子、 $-CF_3$ 又は $-CF_2CH_3$ を表わし、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CH_3$ 、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のアルコキシ基、6員の炭素環式芳香族基又は 5もしくは 6員の複素環式芳香族基を表わす] を表わす、で示されるチタノセン化合物を含有することを特徴とする可視光レーザー硬化性組成物。

【請求項 2】 光硬化性樹脂 (A) に含有される感光性基が、(メタ) アクリロイル基、シンナモイル基、アリル基、アジド基又はシンナミリデン基である請求項 1 記載の組成物。

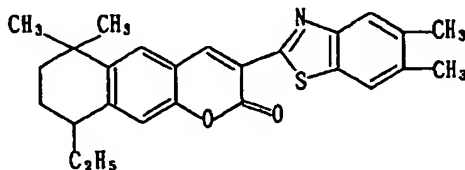
【請求項 3】 光硬化性樹脂 (A) が 1,000～100,000 の範囲内の数平均分子量及び $-20^\circ C$ 以上のガラス転移温度を有する請求項 1 又は 2 記載の組成物。

【請求項 4】 増感剤 (B) が下記式 (化 6)

【化 6】



又は

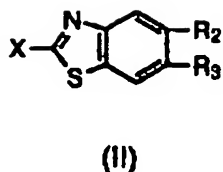
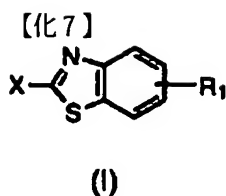


で示される化合物である請求項 1～3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】 増感剤 (B) を光硬化性樹脂 (A) 100

0 重量部 (固形分として) あたり 0.1～10 重量部含有する請求項 1～4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】 チタノセン化合物 (C) が下記式

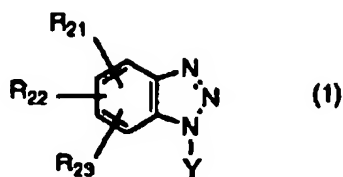


で示される化合物である請求項 1～5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】 チタノセン化合物 (C) を光硬化性樹脂 100 重量部 (固形分として) あたり 0.1～10 重量部含有する請求項 1～6 のいずれかに記載の組成物。

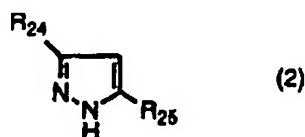
【請求項 8】 さらに、(D) 下記一般式 (1)～(6)

【化 8】



式中、Y は水素原子又は水酸基を表わし、R21、R22 及び R23 はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を表わす、

【化 9】



式中、R33 及び R34 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～12 のアルキル基を表わし、m は 1～3 の整数である、よりなる群から選ばれる含窒素化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の組成物。

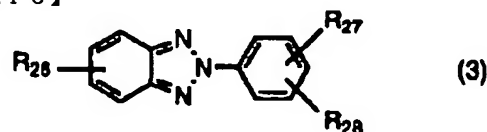
【請求項 9】 含窒素化合物 (D) が一般式 (1) のベンゾトリアゾール類から選ばれるものである請求項 8 記載の組成物。

【請求項 10】 含窒素化合物 (D) を光硬化性樹脂 (A) 100 重量部 (固形分として) あたり 0.01～20 重量部含有する請求項 8 又は 9 記載の組成物。

【請求項 11】 支持体上に、請求項 1～10 のいずれかに記載の可視光レーザー硬化性組成物をコーティングし、得られる可視光レーザー硬化性被膜に可視光レーザ

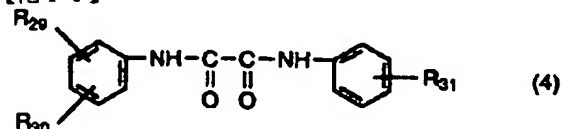
* 式中、R24 及び R25 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を表わす、

【化 10】



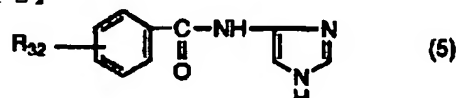
式中、R26、R27 及び R28 はそれぞれ独立に水素原子、水酸基又は炭素数 1～12 のアルキル基を表わす、

【化 11】



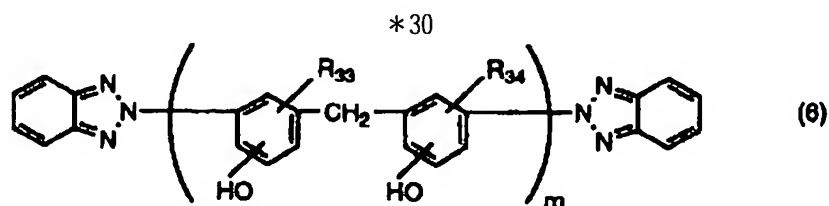
式中、R29、R30 及び R31 はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数 1～12 のアルキル基又は炭素数 1～12 のアルコキシ基を表わす、

【化 12】



式中、R32 は水素原子、水酸基、炭素数 1～12 のアルキル基又は炭素数 1～12 のアルコキシ基を表わす、

【化 13】



式中、R33 及び R34 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～12 のアルキル基を表わし、m は 1～3 の整数である、よりなる群から選ばれる含窒素化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】 含窒素化合物 (D) が一般式 (1) のベンゾトリアゾール類から選ばれるものである請求項 8 記載の組成物。

【請求項 10】 含窒素化合物 (D) を光硬化性樹脂 (A) 100 重量部 (固形分として) あたり 0.01～20 重量部含有する請求項 8 又は 9 記載の組成物。

【請求項 11】 支持体上に、請求項 1～10 のいずれかに記載の可視光レーザー硬化性組成物をコーティングし、得られる可視光レーザー硬化性被膜に可視光レーザ

ーを画像通りに露光し、そして現像を行なうことを特徴とする画像の形成方法。

【請求項 12】 請求項 11 記載の方法により形成されたレジストパターン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、可視光レーザー硬化性組成物に関し、さらに詳しくは、照射光波長が 488 nm のレーザー光に対して極めて高い感光性を有する可視光レーザー硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 可視光レーザー硬化性組成物は、近年フォトレジスト、製版材等の感光性画像形成材料の用途に使用され始めている。レーザーのような高エネルギー密

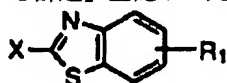
度の光源を用いて直接描画することにより画像を形成する方法は、エネルギー変換効率がよくなるという利点だけでなく、画像形成工程が大幅に簡略化できるという利点がある。

【0003】このため、寿命、強度の面で安定な発振線が得られる可視光レーザーによって走査露光が可能でかつ高感度を有する可視光レーザー硬化性組成物、特に、波長488nm又は514.5nmの可視領域に安定な発振線を持つArレーザーに対して高感度である可視光レーザー硬化性組成物の出現が望まれている。

【0004】もっとも、従来においてもこの要望に応えるべく種々の提案がなされている。例えば、特定のケトクマリン系増感剤と重合開始剤の組み合わせからなる光重合開始剤系を用いた組成物が、例えば、特開平3-223759号公報(=米国特許第5,045,434号明細書)、特開平6-301208号公報、特公平8-9644号公報等に開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記した光重合開始剤*

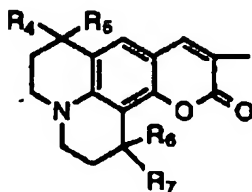


(I)

式中、Xは

【0009】

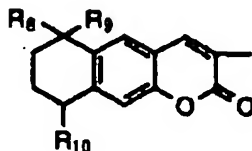
【化15】



又は

【0010】

【化16】



を表わし、R1は炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数2~5のアルコキシカルボニル基、-CnF2n+1基(nは1~4の整数である)、各アルキル部分が炭素数1~4のジアルキルアミノ基、Cl、Br、-CN、-NO2又は-SO2CH3を表わし、R2及びR3はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数2~5のアルコキシカルボニル基、各アルキル部分が炭素数1~4

*系を用いた組成物は、可視領域の光線に対して開始能は持つもののそれらの感度はまだ十分とはいえず、光硬化反応が非常に短い時間で終了するレーザー光硬化に対してなお改良の余地があり、当該分野ではより実用的で、より一層の高感度を有する光重合開始剤系の開発が望まれている。

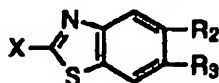
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前述の問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、今回、特定構造を有するクマリン系色素とチタノセン化合物との組み合わせを含む感光性組成物が可視光レーザーに対し予期し得ない高い感光性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】かくして、本発明に従えば、(A) 照射により架橋もしくは重合しうる感光性基を含有する光硬化性樹脂、(B) 下記一般式(I)及び(II)

【0008】

【化14】



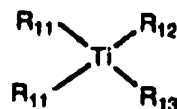
(II)

のジアルキルアミノ基、Cl及びBrを表わし、R4、R5、R6、R7、R8、R9及びR10はそれぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基を表わす、で示される化合物よりなる群から選ばれる増感剤、及び(C) 下記一般式(III)

30 (III)

【0011】

【化17】

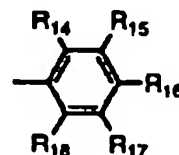


(III)

式中、2つのR11はそれぞれ独立に場合により1~2個のメチル基で置換されていてもよいシクロペンタジエニル基を表わし、R12及びR13はそれぞれ独立に下記式

40 【0012】

【化18】



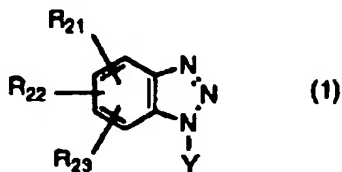
【ここで、R14はフッ素原子、-CF3又は-CF2CH3を表わし、R15、R16、R17及びR18はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、-CF3、-CF2CH3、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキ

シ基、6員の炭素環式芳香族基又は5もしくは6員の複素環式芳香族基を表わす)を表わす、で示されるチタノセン化合物を含有することを特徴とする可視光レーザー硬化性組成物が提供される。

【0013】本発明によれば、また、上記可視光レーザー硬化性組成物が、さらに、(D) 下記式(1)～(6)

【0014】

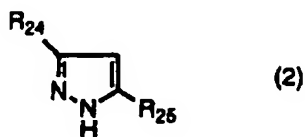
【化19】



式中、Yは水素原子又は水酸基を表わし、R₂₁、R₂₂ 及びR₂₃ はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表わす、

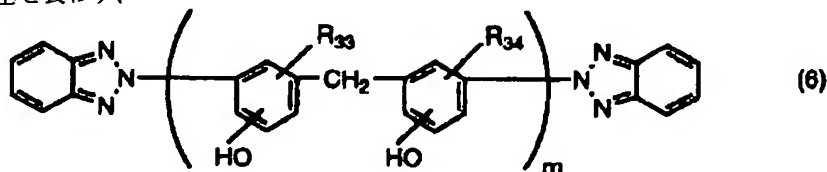
【0015】

【化20】



式中、R₂₄ 及びR₂₅ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表わす、

*



式中、R₃₃ 及びR₃₄ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表わし、mは1～3の整数である、で示される化合物よりなる群から選ばれる含窒素化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする可視光レーザー硬化性組成物が提供される。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

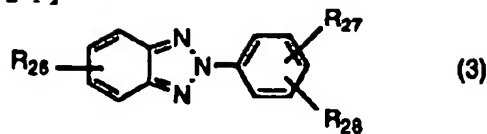
光硬化性樹脂(A)

本発明において使用される光硬化性樹脂(A)は、光の照射により架橋反応もしくは重合反応しうる感光性基を有する樹脂である。

【0021】かかる光硬化性樹脂(A)に存在する感光性基は、増感剤(B)及びチタノセン化合物(C)の存在下、光照射により架橋ないし重合反応を開始することができるような基であり、そのような特性を持つ感光性基の具体例としては、例えば、(メタ)アクリロイル基

* 【0016】

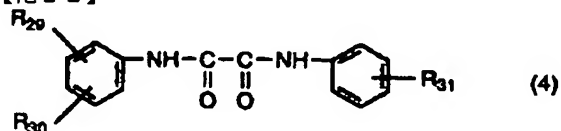
【化21】



式中、R₂₆、R₂₇ 及びR₂₈ はそれぞれ独立に水素原子、水酸基又は炭素数1～12のアルキル基を表わす、

【0017】

10 【化22】

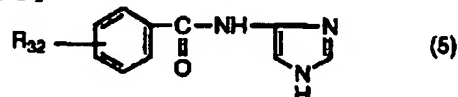


式中、R₂₉、R₃₀ 及びR₃₁ はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表わす、

【0018】

【化23】

20



式中、R₃₂ は水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表わす、

【0019】

【化24】

[CH₂=CR-CO- (ここで、Rは水素原子又はメチル基を示す)]、シンナモイル基、アリル(allyl)基、アジド基、シンナミリデン基等が挙げられる。

【0022】また、光硬化性樹脂(A)は、一般に1,000～100,000、好ましくは3,000～50,000の範囲内の数平均分子量を有することができ、そのガラス転移温度(T_g)は-20℃以上、特に-10～70℃、さらに特に0～40℃の範囲内にあることが、形成されるレジスト膜が粘着性を示さない点で好適である。

【0023】本発明において用いられる光硬化性樹脂(A)の製造について以下にさらに具体的に説明する。

【0024】(a) 感光性基として(メタ)アクリロイル基を有する光硬化性樹脂(A-1)：本光硬化性樹脂(A-1)は、例えば、カルボキシル基を有するアクリル系樹脂にグリシジル基含有不飽和化合物を付加せしめることにより製造することができる。

40

50

【0025】その際使用されるカルボキシル基を有するアクリル系樹脂は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等の α 、 β -エチレン性不飽和酸を必須単量体成分とし、これに(メタ)アクリル酸のエステル類、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等；スチレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等から選ばれる少なくとも1種の不飽和単量体を共重

合させることにより得ることができる。
【0026】一方、上記カルボキシル基を有するアクリル系樹脂に付加せしめられるグリシジル基含有不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルーエーテル等が挙げられる。

【0027】前記したカルボキシル基を有するアクリル樹脂とグリシジル基含有不飽和化合物との付加反応は、それ自体既知の方法に従い、例えば、テトラエチルアンモニウムブロマイド等の触媒の存在下に80～120℃で1～5時間反応させることによって容易に行なうことができる。

【0028】また、本光硬化性樹脂(A-1)は、ヒドロキシル基含有重合性不飽和化合物とジイソシアネート化合物との反応物を、ヒドロキシル基を含有するアクリル系樹脂に付加させることによっても製造することができる。

【0029】その際使用されるヒドロキシル基含有重合性不飽和化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のヒドロキシアシル(メタ)アクリレート；N-メチロールアクリルアミド等が挙げられ、また、ジイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。さらに、ヒドロキシル基含有アクリル系樹脂は、上記のヒドロキシル基含有重合性不飽和化合物を必須単量体成分とし、これを前述の如き他の不飽和単量体の少なくとも1種とを共重合させることにより得ることができる。

【0030】上記のヒドロキシル基含有重合性不飽和化合物とジイソシアネート化合物はほぼ等モル比で反応せしめられる。得られる反応物とヒドロキシル基含有アクリル系樹脂との付加反応は、それ自体既知の方法に従い、窒素ガス雰囲気中で50～100℃の温度にて反応させることにより行なうことができる。

【0031】(b) 感光性基としてシンナモイル基を含む光硬化性樹脂(A-2)：本光硬化性樹脂(A-

2)は、例えば、ヒドロキシル基を含有するアクリル系樹脂と置換もしくは未置換のケイ皮酸のハライドとを、塩基の存在下、例えば、ピリジン溶液中で反応せしめることにより製造することができる。

【0032】その際使用されるヒドロキシル基含有アクリル系樹脂は、前(a)項で述べた如きヒドロキシル基含有重合性不飽和化合物を必須単量体成分とし、これと、その他の不飽和単量体の少なくとも1種とを共重合させることにより得ることができる。

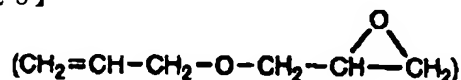
【0033】また、置換もしくは未置換のケイ皮酸ハライドとしては、ベンゼン環上にニトロ基、低級アルコキシ基等から選ばれる置換基を1～3個有していてもよいケイ皮酸ハライドが包含され、より具体的には、例えば、ケイ皮酸クロライド、p-ニトロケイ皮酸クロライド、p-メトキシケイ皮酸クロライド、p-エトキシケイ皮酸クロライド等が挙げられる。

【0034】これら置換もしくは未置換のケイ皮酸ハライドは、一般に、上記ヒドロキシル基含有アクリル系樹脂100重量部あたり、6～180重量部、好ましくは30～140重量部の範囲内の量で使用することができ、そして上記のヒドロキシル基含有アクリル系樹脂と置換もしくは未置換のケイ皮酸ハライドとの反応は、それ自体既知の方法、例えば、ピリジン溶媒のような塩基の存在下に30～70℃の温度で反応させることにより行なうことができる。

【0035】(c) 感光性基としてアリル基を含む光硬化性樹脂(A-3)：本光硬化性樹脂(A-3)は、例えば、前(a)項で述べた如きカルボキシル基を有するアクリル系樹脂にアリルグリシジルーエーテル

【0036】

【化25】



を付加せしめるか、又は前述のヒドロキシル基含有アクリル系樹脂に(メタ)アリルアルコールとジイソシアネート系化合物との反応物を付加させることにより製造することができる。

【0037】(d) その他

前記した樹脂の他に、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート等のプレポリマー等も光硬化性樹脂として使用することができる。

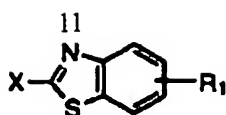
増感剤(B)

本発明で用いられる増感剤(B)は、下記の一般式

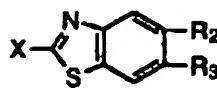
(I) 及び (II) で示される化合物から選ばれる。

【0038】

【化26】



(I)

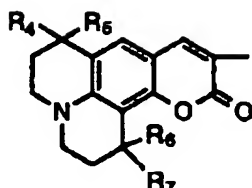


(II)

式中、Xは

【0039】

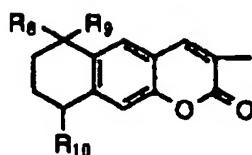
【化27】



又は

【0040】

【化28】

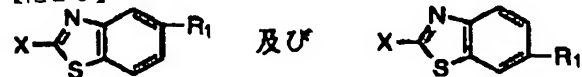


を表わし、 R_1 は炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、 $-C_nF_{2n+1}$ 基 (n は1～4の整数である)、各アルキル部分が炭素数1～4のジアルキルアミノ基、Cl、Br、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 又は $-SO_2CH_3$ を表わし、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、各アルキル部分が炭素数1～4のジアルキルアミノ基、Cl及びBrを表わし、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を表わす。

【0041】前記一般式(I)で示される化合物としては、

【0042】

【化29】



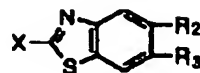
式中、Xおよび R_1 は前記の意味を有する、を挙げることができる、前者の化合物における R_1 としては、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、各アルキル基部分が炭素数1～4のジアルキルアミノ基、Cl、 $-CF_3$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-CN$ 、 $-SO_2CH_3$ 及び $-NO_2$ を好適なものとして挙げる事ができる。

【0043】また、後者の化合物における R_1 としては、 $-N(C_2H_5)_2$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 及び $-NO_2$ を好適なものとして挙げる事ができる。

【0044】また、前記一般式(II)で示される化合物としては、

【0045】

10 【化30】



を挙げることができ、 R_2 及び R_3 としては、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 及びClを好適なものとして挙げる事ができる。

【0046】増感剤(B)の使用量は、光硬化性樹脂(A)の固形分100重量部あたり、一般に0.1～10重量部、好ましくは0.3～6重量部、さらに好ましくは0.5～3重量部の範囲内とすることができる。

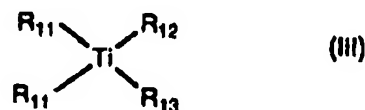
20

チタノセン化合物(C)

本発明において、チタノセン化合物(C)としては、下記一般式(III)で示されるものが使用される。

【0047】

【化31】

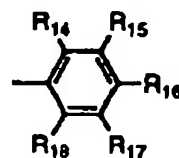


(III)

30 式中、2個の R_{11} はそれぞれ独立に場合により1～2個のメチル基で置換されていてもよいシクロペンタジエニル基を表わし、 R_{12} 及び R_{13} はそれぞれ独立に下記式

【0048】

【化32】



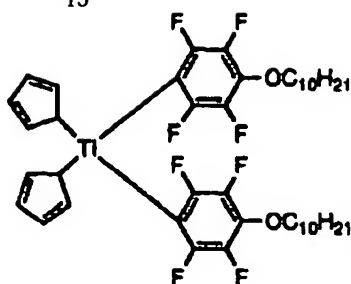
40 【ここで、 R_{14} はフッ素原子、 $-CF_3$ 又は $-CF_2CH_3$ を表わし、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CH_3$ 、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、6員の炭素環式芳香族基又は5もしくは6員の複素環式芳香族基(例えば1-ピロリル)を表わす)を表わす。

【0049】上記チタノセン化合物の具体例としては、例えば、以下に記載するものを挙げる事ができる。

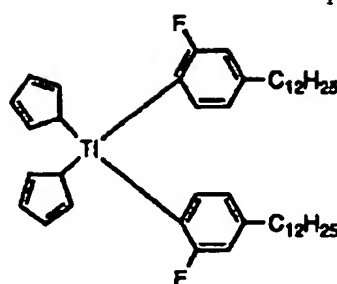
【0050】

50 【化33】

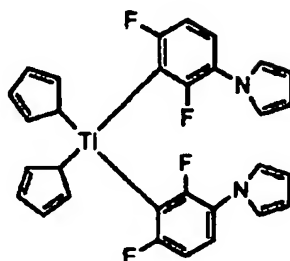
13



14



又は



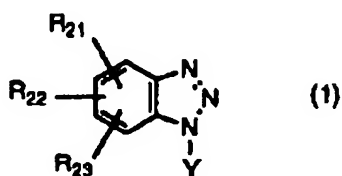
これらチタノセン化合物 (C) の配合量は、光硬化性樹脂 (A) の固形分 100 重量部あたり、一般に 0.1 ~ 10 重量部、好ましくは 0.5 ~ 7.5 重量部、さらに好ましくは 1 ~ 5 重量部の範囲内とすることができる。 20

含窒素化合物 (D)

本発明の可視光レーザー硬化性組成物には、必要に応じて、さらに下記一般式 (1) ~ (6) で示される化合物よりなる群から選ばれる含窒素化合物の少なくとも 1 種を配合することができる。

【0051】

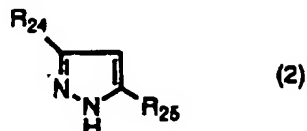
【化34】



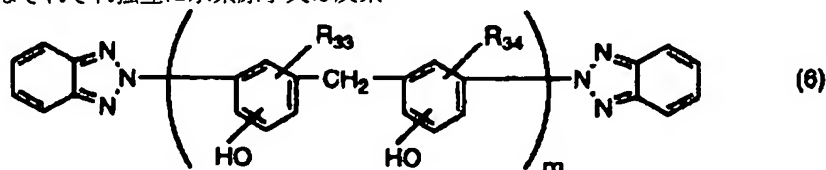
式中、Y は水素原子又は水酸基を示し、R21、R22 及び R23 はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す、

【0052】

【化35】



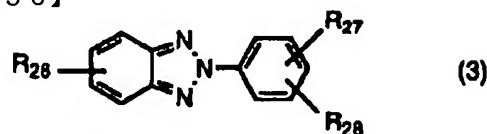
式中、R24 及び R25 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素*



* 数 1 ~ 6 のアルキル基を示す、

【0053】

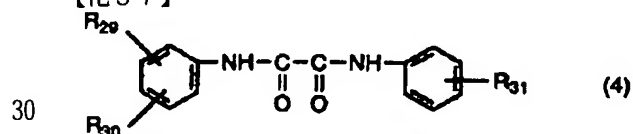
【化36】



式中、R26、R27 及び R28 はそれぞれ独立に水素原子、水酸基又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を示す、

【0054】

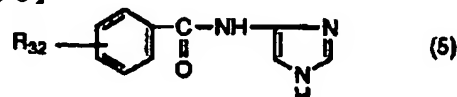
【化37】



式中、R29、R30 及び R31 はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を示す、

【0055】

【化38】



40 式中、R32 は水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を示す、

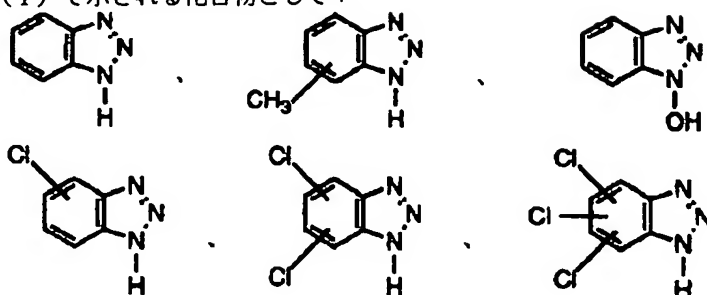
【0056】

【化39】

式中、 R_m 及び R_n はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1~12 のアルキル基を示し、 m は 1~3 の整数である。

* は、例えば、
【0058】
【化40】

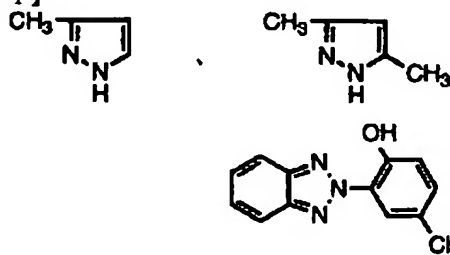
【0057】前記一般式 (1) で示される化合物として*



等のベンゾトリアゾール類を挙げることができる。

【0059】一般式 (2) で示される化合物としては、例えば、

【0060】
【化41】

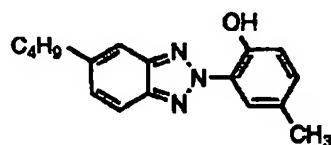


※等のピラゾール類を挙げることができる。

【0061】一般式 (3) で示される化合物としては、例えば、

【0062】
【化42】

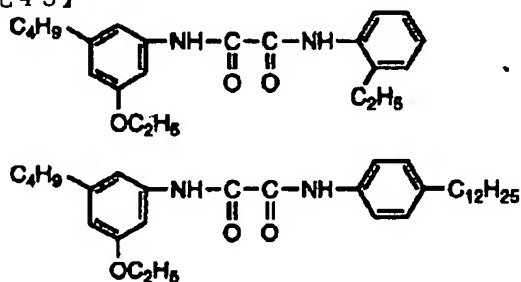
20
※



等を挙げることができる。

【0063】一般式 (4) で示される化合物としては、例えば、

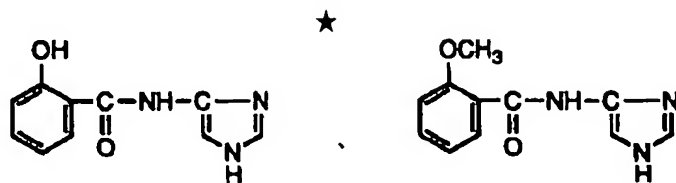
【0064】
【化43】



★等を挙げることができる。

【0065】一般式 (5) で示される化合物としては、例えば、

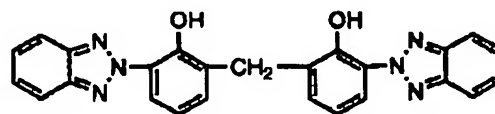
30 【0066】
【化44】



等を挙げることができる。

【0067】さらに、一般式 (6) で示される化合物としては、例えば、

【0068】
【化45】



を挙げることができる。

50 【0069】前記した含窒素化合物の中で、本発明にお

いて特に好適に使用しうるものは、前記一般式(1)で示されるベンゾトリアゾール類である。

【0070】含窒素化合物(D)は、本発明の組成物中において、1種もしくは2種以上を組み合わせ使用することができ、使用する場合のその使用量は、光硬化性樹脂(A)の固形分100重量部あたり、一般に0.01~20重量部、好ましくは0.05~15重量部、より好ましくは0.1~10重量部の範囲内とすることができる。

【0071】前記した含窒素化合物(D)を本発明の組成物に配合すると、増感作用がさらに増幅され、より感度の高いものとなり、かかる組成物を用いて形成される画像の解像力も著しく増幅される。

【0072】本発明の組成物には、さらに必要に応じて、エチレン性不飽和化合物、着色剤、可塑剤、平滑剤等を添加することができる。

【0073】エチレン性不飽和化合物としては、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個、好ましくは1~4個有する化合物であって、露光した際に付加重合することにより露光部の不溶化をもたらす単量体、2量体、3量体及びその他のオリゴマーが挙げられる。かかる化合物の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラ以上のポリ(4~16)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリストリールテトラ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジイタコネート、エチレングリコールジマレエート、ハイドロキノンジ(メタ)アクリレート、レゾルシノールジ(メタ)アクリレート、ピロガロール(メタ)アクリレート、オリゴウレタンアクリレート、オリゴエポキシアクリレート、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。

【0074】これらのエチレン性不飽和化合物の使用量は、前記光硬化性樹脂固形分100重量部あたり、一般に200重量部以下、好ましくは3~50重量部の範囲内とすることができる。また、上記のエチレン性不飽和化合物は1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0075】本発明の可視光レーザー硬化性組成物は、一般に用いられているそれ自体既知の方法、例えば、上記の各成分を混合し、溶剤に溶解(着色剤に顔料を用いる場合は微粒子分散)させ、これを支持体上に、例えば、ローラー、ロールコーター、スピンコーター等の如き塗布機を用いて塗布し乾燥する方法により、可視光レーザー硬化性被膜とすることができる。

【0076】その際に使用しうる溶剤としては、例えば、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチル

イソブチルケトン等)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、プロピオン酸メチル等)、エーテル類(テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン等)、セロソルブ類(メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等)、芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等)、ハロゲン化炭化水素(クロロホルム、トリクロロエチレン、ジクロロメタン等)、アルコール(エチルアルコール、ベンジルアルコール等)、その他(ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホンオキシム等)等が挙げられる。

【0077】また、支持体としては、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、鉄等の金属又はそれらを成分とする合金のシート又はこれら金属で表面を処理したプリント基板、ポリマーシート、ガラス、シリコンウェファア、カーボン等を用いることができる。

【0078】上記の如くして支持体表面に形成される可視光レーザー硬化性被膜の厚さは、一般に1~40 μm 、好ましくは1~30 μm 、より好ましくは1~20 μm の範囲内とすることができる。また、得られる可視光レーザー硬化性被膜は、画像通りに可視光レーザーで露光して硬化させ、非露光部の未硬化塗膜を現像処理によって除去することにより支持体表面に画像(例えばレジストパターン)を形成することができる。

【0079】露光のための可視光レーザーとしては、可視領域、例えば400~550 μm の波長域に発振線を持つアルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミニウムレーザー等を使用することができる。また、その露光量は膜厚等によって異なるが、一般には1~20 mJ/cm^2 、好ましくは3~15 mJ/cm^2 、さらに好ましくは5~10 mJ/cm^2 の範囲内とすることができる。

【0080】さらに、露光後の現像処理は、例えば、炭酸ナトリウムの0.5~1重量%水溶液のようなアルカリ現像液中に、可視光レーザーで露光された塗膜を浸漬するか、又は該塗膜に該水溶液をスプレー塗布することによって行なうことができる。

【0081】本発明の組成物は、フォトレジストをはじめ、平版や凸版用製版材、オフセット印刷用PS版、情報記録材料、レリーフ像作製材料等の幅広い用途に応用することができる。

【0082】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。「部」は重量部を示す。

光硬化性樹脂(A)の合成例

メチルメタクリレート40部、ブチルアクリレート40部、アクリル酸20部及びアゾビスイソブチロニトリル2部からなる混合液を、窒素ガス雰囲気下において110℃に保持したプロピレングリコールモノメチルエーテル90部中に3時間を要して滴下した。滴下後、1時間

10

20

30

40

50

19

熟成させ、アゾビスジメチルバレロニトリル 1 部及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 10 部からなる混合液を 1 時間要して滴下し、さらに 5 時間熟成させてアクリル樹脂溶液を得た。

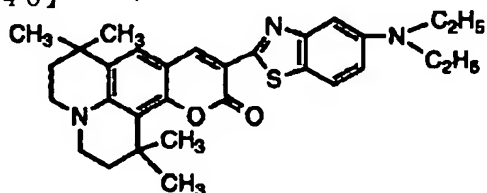
【0083】次に、この溶液にグリシジルメタクリレート 24 部、ハイドロキノン 0.12 部及びテトラエチルアンモニウムブロマイド 0.6 部を加えて、空気を吹き込みながら 110℃で 5 時間反応させて T_g 点 20℃、数平均分子量約 20,000 の光硬化性樹脂の溶液を得た。

【0084】実施例 1

上記の合成例で得た光硬化性樹脂溶液 180 部（固形分 100 部）を酢酸エチル 290 部に溶解させた後、下記式

【0085】

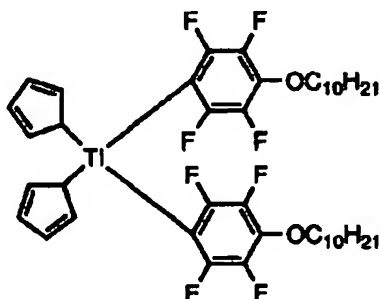
【化 46】



の増感剤 2 部及び重合開始剤として下記式

【0086】

【化 47】



のチタノセン化合物 1 部をベンジルアルコール 5 部に溶解させた溶液を加えてよく攪拌して均一な混合溶液を得た。

【0087】かくして得られた溶液を、銅厚 18 μm、板厚 2mm、大きさ 350mm×460mm 角のガラス繊維強化エポキシ基板にバーコーターで塗布し、60℃で 10 分間乾燥し、乾燥膜厚 10 μm のレジスト膜を得た。その上にカバーコート液（ポリビニルアルコール水溶液）を乾燥膜厚 3 μm になるようにバーコーターにて塗布し、60℃で 10 分間乾燥した。

【0088】上記基板を波長 488nm の Ar イオンレーザー照射装置によって 21 段ステップタブレットフィルムを通して露光量 3mJ/cm² となるようにスキャン方式で光照射を行なった。

【0089】光照射後のレジスト塗布基板を熱風乾燥機により 60℃で 10 分間加熱した後、30℃の 1% の炭

20

酸ソーダ水溶液に 1 分間浸漬し未硬化部分を除去した。このときの現像により残ったステップタブレット感度は 10 段であった（この数値が大きい程、感度が良いことを示す）。

【0090】実施例 2

実施例 1 で用いた増感剤に代えて、下記式

【0091】

【化 48】



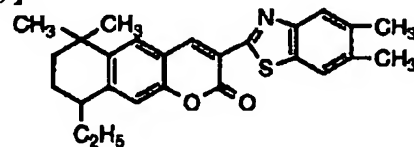
の増感剤 2 部及びトリメチロールプロパントリアクリレート 5 部を加えた溶液を用いる以外は、実施例 1 と同様にしてレジスト塗布基板を製造し、試験を行なった。そのときの現像により残ったステップタブレット感度は 10 段であった。

【0092】実施例 3

実施例 1 で用いた増感剤に代えて、下記式

【0093】

【化 49】



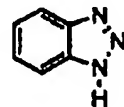
の増感剤 1 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてレジスト塗布基板を製造し、試験を行なった。そのときの現像により残ったステップタブレット感度は 9 段であった。

【0094】実施例 4

実施例 1 で調製した組成物溶液 470 部に下記式

【0095】

【化 50】



のベンゾトリアゾール 5 部を加えた溶液を用いる以外は、実施例 1 と同様にしてレジスト塗布基板を製造し、試験を行なった。そのときの現像により残ったステップタブレット感度は 10 段であった。

【0096】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明の可視光レーザー硬化性組成物は、用いる増感剤の基体樹脂との相溶性が良くかつ所望の溶剤に溶解するので、支持体上に均一で平滑な塗面を形成することができる。また、本発明の組成物は、488nm 又は 514.5nm に発振線を持つ

40

30

10

50

アルゴンレーザー等の可視レーザーに対して非常に高い感度を有するため、このようなレーザーにより高速走査露光が可能となり、しかも、高速走査露光により画像を

形成する場合にも、極めて微細な高解像度の画像が得られる。